

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-311882

(43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

(21)Application number : 2002-125108

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2002

(72)Inventor :
HASE NAOKI
MATSUKUBO SHINJI
TSUJI HIROYUKI
FUSHIKI YASUO

54) MANUFACTURING METHOD FOR HEAT-RESISTANT FLEXIBLE LAMINATED SHEET

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a heat-resistant flexible laminated sheet not generating a defective appearance such as warpage, a lateral step or the like when a protective material is peeled from a laminated sheet in the production of a hot-melt type laminated sheet.

SOLUTION: In the manufacturing method for the laminated sheet constituted by continuously laminating a metal foil to a heat-resistant film having thermal fusibility by a hot roll laminator, protective materials are arranged between the pressure surfaces of both surfaces of the laminator to be molded at 200° C or higher under pressure and heating. When the protective materials are peeled from the laminated sheet after cooling, they are successively peeled by single surface.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

28.02.2005

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-311882
(P2003-311882A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

R 4 F 1 0 0

J

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-125108(P2002-125108)

(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 長谷直樹

滋賀県大津市比叡辻2-5-8-105

(72)発明者 松久保慎治

滋賀県大津市下阪本3-15-11

(72)発明者 辻宏之

滋賀県大津市木の岡町24-7-106

(72)発明者 伏木八洲男

京都府山科区音羽前出町33-1-702

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性フレキシブル積層板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱融着型の積層板の製造において、ラミネートされた積層板から保護材料を剥離する際に、反り、横段等の外観不良を生じない耐熱性フレキシブル積層板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を熱ロールラミネート装置により連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の両面の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し、200℃以上の温度で加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離する際、片面ずつ順次剥離すること特徴とする積層板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を熱ロールラミネート装置により連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の両側の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し、200℃以上の温度で加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離する際、片面ずつ順次剥離することを特徴とする積層板の製造方法。

【請求項2】 前記積層板から保護材料を剥離する際に、一対の剥離ロールに挟んで行い、積層板側の剥離ロールに積層板を抱かせながら保護材料を剥離し、その時の積層板と保護材料の剥離角度が進行方向側に90度以上であることを特徴とする請求項1記載の積層板の製造方法。

【請求項3】 前記積層板側の剥離ロールの直径が80mm以上であり、かつ保護材料側の剥離ロールの直径が60mm以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項4】 前記熱融着性を有する耐熱性フィルムの熱融着成分が、熱可塑性ポリイミドを熱融着成分100重量%に対して50重量%以上含有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項5】 前記熱融着性を有する耐熱性フィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱融着成分を有する樹脂を配したものであることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項6】 前記金属箔が、厚み50μm以下の銅箔であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項7】 前記保護材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を熱ロールラミネート装置により連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法に関する。特に、電子電気機器等に用いられる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子電気機器用印刷回路基板に用いられる積層板には、金属箔が熱硬化性樹脂等の熱硬化型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱硬化型の積層板と表す）と、熱可塑性樹脂等の熱融着型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱融着型の積層板と表す）がある。

【0003】 熱硬化型の積層板の製造方法は、従来より種々研究されており、樹脂含浸紙、樹脂含浸ガラス布等と金属箔を多段プレスや真空プレスを用いてプレスし、

その後、高温で数時間熱硬化させてリジッド積層板を得る方法や、ロール状の材料を1対の加熱ロールに挟んでラミネートし、その後、高温で数時間熱硬化させてフレキシブル積層板を得る方法、加熱ロールの代わりにダブルベルトプレス装置を用いて熱ラミネートする方法等が実施されている。その際、以下に示す問題を解決する目的で、装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を挟んで加圧加熱成形する方法が知られている。すなわち、金属箔表面の傷や打痕の発生（特開昭60-109835）や熱ラミネート後の硬化炉における積層板の反りの発生（特開平4-89254）、あるいは樹脂溜まりのある平滑性に乏しい樹脂含浸紙や樹脂含浸ガラス布等により滑らかなラミネート加工が阻害される等の問題が発生する場合に保護材料が用いられる。また、熱融着型では、特開平11-298114に、ポリイミド積層体の片面に銅箔をシリコンゴムロールでラミネートする時、銅箔を貼らない面に保護フィルム（非熱可塑性のポリイミドフィルム）を配してラミネートを行う事例が記載されている。しかしながら、該公報の場合、この保護フィルムは、接着フィルムがラミネートロールに貼りつかないことを目的に使用している。

【0004】 上記した熱硬化型の積層板を製造する場合、加圧加熱成形温度は200℃以下である場合が殆どである。この程度の加熱温度では、被積層材料にかかる熱応力が小さく、熱ラミネート時のシワ等の外観不良は発生しにくい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、熱融着型の積層板を製造する場合、接着層を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度（T_gと表す）以上の温度で加圧加熱を行わなければ熱融着ができない。一方、電子電気機器用積層板は、部品実装の過程で高温加熱を受けるので、接着層を構成する熱可塑性樹脂には少なくとも180℃以上のT_gが求められる。更にその熱融着のためには200℃以上の熱ラミネート温度が必要となる。この様な高温でのラミネートでは、被積層材料の熱膨張・熱収縮の変化が大きくなり、ラミネートされた積層体にシワ等の外観不良を生じやすいという問題がある。

【0006】 シワの発生原因をより詳しく説明すると、熱ロールラミネート機で、例えば銅箔と熱可塑性ポリイミドをラミネートする場合、熱ロールラミネート機の加熱加圧状態のプレスロール間を通過することで、銅箔と熱可塑性ポリイミドが貼り合わされる。ラミネート時、各被積層材料は熱によって膨張した状態にあるが、一般に銅箔の線膨張係数よりも熱可塑性ポリイミドの線膨張係数は大きいので、銅箔より面方向に大きく伸びた状態で熱可塑性ポリイミドは銅箔と熱ラミネートされ、逆に、冷却時には熱可塑性ポリイミドは銅箔より面方向に大きく縮む。このため、できた積層板は面方向にシワを生じる。これは、圧力が開放されるラミネート直後も、

材料が熱を保持しており、その温度が熱可塑性ポリイミドのT_gよりも高いために熱可塑性ポリイミドは流動状態にあり、シワの発生を抑止できないことも一因となっている。

【0007】このシワを抑制することを目的に、ラミネート時に加圧面と被積層材料との間にポリイミドフィルムのようなラミネート時の高温にも耐える保護材料を配してラミネートし、ラミネート後も保護材料をラミネートされた積層板からすぐに剥がさず、積層板の温度が接着フィルムのT_g以下になってから剥離する方法が知られている（特開2001-129918）。ラミネート後の熱可塑性ポリイミドは収縮しようとするが、この方法による保護材料を用いることによって、ラミネートされた積層板の面方向の動きを抑制し、さらには熱可塑性ポリイミドの動きが制限されてシワが発生しないことを利用している。この方法により熱融着型の積層板において、シワの発生を抑制することができるが、実際の製造工程においては、保護材料を剥がす工程が安定せず、必ずしも十分ではなかった。すなわち、積層板から保護材料を剥離する際、両面の保護材料を積層板から同時に剥離する方法であると、両面の保護材料の剥離タイミングが合わず、どちらかの保護材料が剥離してからもう一方の保護材料が剥離するため、剥離が不安定になり、積層板に横段（積層板の流れ方向に対して垂直方向にカタが付く現象）や反りが発生する問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは積層板から保護フィルムを剥離する方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明の請求項1は、熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を熱ロールラミネート装置により連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の両側の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し、200℃以上の温度で加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離する際、片面ずつ順次剥離することを特徴とする積層板の製造方法に関する。ここでいう、保護材料とは積層板の非構成材料をさす。また、保護材料と被積層材料はラミネートロールを通過することで軽く密着された状態にある。ここで軽く密着という状態は、保護フィルムと被積層材料が何も力を加えない状態で双方が剥離しない状態をいい、手で剥がすと簡単に剥がれる状態をいう。

【0009】さらに本発明の請求項2は、前記積層板から保護材料を剥離する際に、一對の剥離ロールに挟んで行い、積層板側の剥離ロールに積層板を抱かせながら保護材料を剥離し、その時の積層板と保護材料の剥離角度が進行方向側に90度以上であることを特徴とする請求項1記載の積層板の製造方法である。請求項3は、前記積層板側の剥離ロールの直径が80mm以上であり、かつ保護材料側の剥離ロールの直径が60mm以下である

ことを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載の積層板の製造方法である。請求項4は、前記熱融着性を有する耐熱性フィルムの熱融着成分が、熱可塑性ポリイミドを熱融着成分100重量%に対して50重量%以上含有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の積層板の製造方法である。請求項5は、前記熱融着性を有する耐熱性フィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱融着成分を有する樹脂を配したものであることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の積層板の製造方法である。請求項6は、前記金属箔が、厚み50μm以下の銅箔であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の積層板の製造方法である。請求項7は、前記保護材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の積層板の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。

【0011】本発明の製造方法で得られる積層板の用途は特に限定されるものではないが、主として電子電気用のフレキシブル積層板として用いられるものである。

【0012】本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムとしては、熱融着性を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有さないコア層の両側、もしくは片側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルム、紙、ガラスクロス等の基材に熱融着性を有する樹脂を含浸したフィルム等が挙げられるが、ガラスクロス等の剛性のある基材を使用すると屈曲性が劣ることより、耐熱性フレキシブル積層板用のフィルムとしては、熱融着性を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有さないコア層の両側、もしくは片側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルムが特に好ましい。熱融着性を有する樹脂層としては、熱可塑性ポリイミド成分から成るもの、例えば、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等が好適に用いられ、該熱可塑性ポリイミドは、熱融着成分100重量%に対して50重量%以上含有することが好ましく、接着性向上のために熱融着成分にエポキシ樹脂やアクリル樹脂のような熱硬化性樹脂等を配合しても良い。各種特性の向上のために熱融着成分には種々の添加剤が配合されていても構わない。

【0013】本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムの構成は、耐熱性の熱融着性を有する樹脂層を外側に有するものであれば、熱融着性の樹脂のみから成る単層でも構わないが、寸法特性等の観点から、熱融着性を有さないコア層の両側に熱融着性を有する樹脂層を配する3層構造のフィルムが好ましい。また熱融着性を有さないコア層の片面に熱融着性を有する樹脂層を配する2層構造も使用できる。2層構造の場合には金属箔を積

層した後の反りを防ぐため、熱融着層を配さない面に裏打ち層を設けることもできる。この熱融着性を有さないコア層は、耐熱性があれば特に限定されず、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が挙げられるが、電気特性の観点から非熱可塑性ポリイミドフィルムが特に好ましい。好適な構成として、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面、または片面に熱可塑性ポリイミドを配したフィルムが挙げられる。

【0014】本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムの作製方法については特に限定しないが、熱融着性を有する樹脂層単層からなる場合、ベルトキャスト法、押出法等により製膜することができる。また、熱融着性を有する耐熱性フィルムの構成が熱融着層／熱融着性を有さないコア層／熱融着層という3層からなる場合、熱融着性を有さないコア層（例えば、耐熱性フィルム）の両面に熱融着性を有する樹脂を、片面ずつ、もしくは両面同時に塗布して3層のフィルムを作製する方法や、耐熱性フィルムの両面に熱融着性を有する樹脂のみからなる単層のフィルムを貼り合わせて3層のフィルムを作製する方法がある。熱融着性を有する樹脂を塗布して3層のフィルムを作製する方法において、特に熱融着成分として熱可塑性ポリイミドを使用する場合、ポリアミック酸の状態耐熱性フィルムに塗布し、次いで乾燥させながらイミド化を行う方法と、そのまま可溶性ポリイミド樹脂を塗布し、乾燥させる方法があり、熱融着層を形成する方法は特に問わない。その他に、熱融着層／熱融着性を有さないコア層／熱融着層のそれぞれの樹脂を共押出して、一度に熱融着性を有する耐熱性フィルムを製膜する方法もある。

【0015】本発明における金属箔としては、特に限定しないが、電子電気機器用に用いられる積層板の場合、導電性・コストの点から銅箔を用いるのが好ましい。また、銅箔の厚みについては、銅箔の厚みが薄いほど回路パターン線の線幅を細線化できることから、50 μ m以下の銅箔が好ましい。特に18 μ m以下の銅箔はそれ以上の厚みの銅箔に比べてコシがなく、熱ラミネートする際にシワを生じやすいため、18 μ m以下の銅箔について、本発明は顕著な効果を発揮する。また、銅箔の種類としては圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられ特に制限はなく、これらの表面に熱融着性を有する樹脂等の接着剤が塗布されていても構わない。

【0016】本発明における熱ロールラミネート装置については、被積層材料を加熱して圧力を加えてラミネートする装置であれば特にこだわらない。加熱方法について、所定の温度で加熱することができるものであれば特にこだわらず、熱媒循環方式、熱風加熱方式、誘電加熱方式等が挙げられる。加熱温度は200℃以上が必要で

あり、電子部品実装のために積層板が雰囲気温度240℃の半田リフロー炉を通過する用途に供される場合には、それに応じたT_gを有する熱融着成分を含有する耐熱性フィルムを使用するため240℃以上の加熱が好ましい。プレスロールの材質はゴム、金属等、特に限定しないが、ラミネート温度が280℃以上の高温になると、ゴムロールのゴムが劣化するため使用できず、金属ロールが好ましい。加圧方式についても所定の圧力を加えることができるものであれば特にこだわらず、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等が挙げられ、圧力は特に限定されない。

【0017】本発明において保護材料は、ラミネートした製品のシワ発生等の外観不良から保護する目的を満たすものであれば何でも良く、紙、金属箔、プラスチックフィルム等が挙げられるが、使いやすさ、コスト等の理由によりプラスチックフィルムが好ましく、加工時の温度に耐え得るものでなければならぬため、非熱可塑性ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等の耐熱性フィルムが好ましい。さらに250℃で加工する場合は、それ以上の耐熱性を有する耐熱性フィルムを使用する必要があるが、非熱可塑性ポリイミドフィルムが有効である。保護材料の厚みは特に限定しないが、ラミネート後の積層板のシワ形成を抑制する目的から、50 μ m以上の厚みが好ましい。保護材料の厚みが75 μ m以上であればシワ形成をほぼ完全に抑制できるため、さらに好ましい。また、保護材料は被積層材料と軽く密着するものであれば、特に表面処理等を施す必要がないが、必要に応じて密着性を抑制するために表面処理等を施してもかまわない。また、銅箔表面の酸化を防ぐ目的で施された防錆処理等、他の目的で施した表面処理であっても、保護材料と被積層材料が軽く密着するようなものであれば構わない。

【0018】本発明において保護材料を剥離する際の積層板の温度は、熱融着性を有する耐熱性フィルムの熱融着成分のT_g以下の温度が好ましく、T_gよりも50℃以上低い温度が更に好ましく、T_gよりも100℃以上低い温度がもっとも好ましい。さらに実用上は室温まで冷却された時点で保護材料を積層板から剥離するのが良い。

【0019】積層板から両面にある保護材料を同時に剥離すると、剥離が不安定になり、積層板に横段（積層板の流れ方向に対して垂直方向にカタが付く現象）や反りが発生する場合があるが、保護材料を片面ずつ順次剥離することにより、横段や反りが発生せず安定した剥離を実施することができる。さらに、保護材料の剥離時、一対の剥離ロールに挟んで、積層板側ロールに積層板を抱かせながら剥離することによって、より安定した剥離が行われるので好ましい。また、保護材料側のロールにも

保護材料を抱かせながら剥離するとさらに剥離が安定するので好ましい。保護材料の剥離角度は積層板の進行方向に対して90度以上の角度であることが好ましい。この剥離角度が90度未満であれば、保護材料の密着状態により保護材料と積層板との剥離がうまく行われず、積層板が保護材料側に引っ張られながら剥離してしまい、横段、反りの原因になる場合がある。さらに保護材料側の剥離ロールの直径は60mm以下で、かつ積層板側の剥離ロールの直径は80mm以上であることが好ましい。保護材料側の剥離ロールの直径が60mmより大きいと、特に積層板側の剥離ロールと同等の大きさになると、剥離時、積層板が保護材料側に引っ張られながら剥離してしまい、横段、反りの原因になる場合がある。積層板側の剥離ロールの直径が80mmより小さくなると、積層板に極度の曲げストレスがかかり、積層板に反り発生の原因になる場合がある。

【0020】以下実施例を記載して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】実施例中のガラス転移温度(T_g)は、島津製作所 DSC CELL SCC-41 (示差走査熱量計) により、窒素気流下、昇温速度10℃/分にて、室温から400℃までの温度範囲で測定した。外観は反りの度合いを以下の方法により測定した数値、および横段(積層板の流れ方向に対して垂直方向にカタが付く現象)の発生の有無により評価した。

【0022】反りの測定: 作成したフレキシブル積層板から200mm×200mmのサンプルを切り出し、製造時の流れ方向の一辺の中央で垂直につり下げ、その辺

に平行に直定規を当てる。直定規はフレキシブル積層板の凹面に当て、直定規と積層板の面との間の最大の隔たりを金属製直尺で1mmの単位まで測定する(JISC 6481に準拠)。

【0023】実施例1~10

非熱可塑性ポリイミドフィルム両面に T_g が240℃の熱可塑性ポリイミド樹脂成分を有する25 μ m厚の3層構造の幅260mmのフィルム(鐘淵化学工業株式会社製 PIXEO BP HC-142)を使用し、その両側に18 μ mの圧延銅箔(ジャパンエナジー製 BHY箔)を配し、さらにその両側に保護フィルムとして125 μ mのポリイミドフィルム(鐘淵化学工業株式会社製 アピカル125NPI)を配して、熱ロールラミネート機により、図1のようなパスラインで温度380℃、線速2.0m/min、ラミネート圧200N/cmの条件でラミネートした後、保護フィルムとラミネートされたフレキシブル積層板が軽く密着した状態で常温まで冷却し、冷却後、フレキシブル積層板から保護フィルムを剥離してフレキシブル積層板を作製した(表1に詳細条件を示す)。

【0024】その結果、外観に反りが少なく、横段等の不良のないフレキシブル積層板を得た。

【0025】比較例1

図2のパスラインを使用する以外は、実施例と同様にし、表1の条件でフレキシブル積層板を作製した。

【0026】その結果、外観に横段が発生し、反りもひどく、外観不良となった。

【0027】

【表1】

表1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	比較例 1	
1-1ロールパス図	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 2	
ロール径 (mm)	a	120	80	120	80	120	120	120	80	40	120	40
	b	20	20	20	40	60	20	20	80	20	20	40
	c	120	80	80	80	120	120	80	80	40	120	—
	d	20	20	20	40	60	20	20	80	20	20	—
角度 (度)	<A	180	180	180	180	180	90	120	180	180	30	—
	<B	180	180	180	180	180	90	150	180	180	30	—
反り(mm)	0	0	0	2	4	0	0	27	13	21	42	
横段の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	

【0028】

【発明の効果】本発明による積層板の作製方法を用いることによって、外観良好な積層板を得ることが出来る。従って本発明は、特に電子電気機器用の耐熱性フレキシブル積層板として好適な材料を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、熱ラミネート装置とパスラインの概念図である。

【図2】図2は、熱ラミネート装置とパスラインの概念

図である。

【符号の説明】

- 1 金属箔
- 2 熱融着性を有する耐熱性フィルム
- 3 保護材料
- 4 熱ロールラミネート装置
- 5 保護材料巻取装置
- 6 製品巻取装置

